

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 5. August 2004 (05.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/064519 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 43/90 // (A01N 43/90, 55/10, 47/38, 43:653)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012767
- (22) Internationales Anmeldedatum:

14. November 2003 (14.11.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 53 584.1 15. November 2002 (15.11.2002) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TORMO I BLASCO, Jordi [DE/DE]; Carl-Benz-Str. 10-3, 69514 Laudenbach (DE). GROTE, Thomas [DE/DE]; Im Hoehnhausen 18, 67157 Wachenheim (DE). AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, 64646 Heppenheim (DE). STIERL, Reinhard [DE/DE]; Jahnstr. 8, 67251 Freinsheim (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, 67117 Limburgerhof

(DE). **SCHÖFL, Ulrich** [DE/DE]; Erlenstr. 8, 68782 Brühl (DE).

- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES BASED ON A TRIAZOLOPYRIMIDINE DERIVATIVE AND AZOLES

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS EINES TRIAZOLOPYRIMIDIN-DERIVATES UND AZO-LEN

(57) Abstract: Disclosed are fungicidal mixtures containing A) a triazolopyrimidine derivative of formula (I), and B) an azole derivative or the salts or addition compound thereof selected among bromuconazole, difenoconazole, diniconazole, fenbuconazole, fluquinconazole, flusilazole, hexaconazole, prochloraz, tetraconazole, triflumizole, flutriafol. myclobutanil, penconazole, simeconazole, ipconazole, triticonazole, and prothioconazole as active components in a synergistically effective quantity, methods for controlling plant-pathogenic fungi by means of mixtures of compounds I and II-XVIII, substances containing said mixtures, and the use of compounds I and II-XVIII for producing such mixtures.

(57) Zusammenfassung: Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten A) das Triazolopyrimidin-Derivat der Formel (I), und B) ein Azolderivat oder dessen Salze oder Addukte, ausgewählt aus Bromuconazole, Difenoconazole, Diniconazole, Fenbuconazole, Fluquinconazole, Flusilazole, Hexaconazole, Prochloraz, Tetraconazole, Triflumizole, Flutriafol, Myclobutanil, Penconazole, Simeconazole, Ipconazole, Triticonazole und Prothioconazole; in einer synergistisch wirksamen Menge, Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II-XVIII, sie enthaltende Mittel und die Verwendung der Verbindungen I und II-XVIII zur Herstellung derartiger Mischungen.

IAP5 Rec'd PCT/PTO 30 MAR 2006

FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS EINES TRIAZOLOPYRIMIDIN-DERIVATES UND AZOLEN

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten

das Triazolopyrimidin-Derivat der Formel I,

15

20 und

- B) ein Azolderivat oder dessen Salze oder Addukte, ausgewählt
- 25 (1) Bromuconazole der Formel II

30

II

und

(2) Difenoconazole der Formel III

35

40

und

45

BESTÄTIGUNGSKOPIE

(3) Diniconazole der Formel IV

5 Cl HO C (CH₃)₃

und

(4) Fenbuconazole der Formel V

10 N N V C1 NC V

(5) Fluquinconazole der Formel VI

und

25

35

(6) Flusilazole der Formel VII

und

(7) Hexaconazole der Formel VIII

(8) Prochloraz der Formel IX

und

(9) Tetraconazole der Formel X

C1 O-CF₂CHF₂

15 und

(10) Triflumizole der Formel XI

und

25 (11) Flutriafol der Formel XII

und

(12) Myclobutanil der Formel XIII

Cl CH₂)₂CH₃

und

(13) Penconazole der Formel XIV

Cl Cl N XIV

und

(14) Simeconazole der Formel XV

5 OH NN

VV

und

10

(15) Ipconazole der Formel XVI

HO N N XVI

und

20 (16) Triticonazole der Formel XVII

PO N N N XVII

und

(17) Prothioconazole der Formel XVIII

30

35 in einer synergistisch wirksamen Menge.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XVIII und die Verwendung der Verbindung I 40 mit mindestens einer der Verbindungen II bis XVIII zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

Die Verbindung der Formel I, 5-Chlor-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-45 6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze ist aus der Literatur bekannt (WO-A 98/46607).

Mischungen von Triazolopyrimidin-Derivaten mit anderen Wirkstoffen sind allgemein aus EP-A 988 790 und US 6,268,371 bekannt.

- Die in EP-A 988 790 beschriebenen synergistischen Mischungen von 5 Triazolopyrimidinen werden als fungizid wirksam gegen verschiedene Krankheiten von Getreide, Obst und Gemüse, insbesondere Mehltau an Weizen und Gerste oder Grauschimmel an Äpfeln beschrieben.
- 10 Die Azolderivate II bis XVIII, deren Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist an sich bekannt:

Bromuconazole (II), 1-[4-Brom-2-(2,4-dichlor-phenyl)-tetrahydro-furan-2-ylmethyl]-1H-[1,2,4]triazol: Proc. Br. Crop Prot. Conf.-

15 Pests Dis., 5-6, 439 (1990);
 Difenoconazole (III), 1-{2-[2-Chlor-4-(4-chlor-phenoxy)-phenyl] 4-methyl-[1,3]dioxolan-2-ylmethyl}-1H-[1,2,4]triazol: GB-A
 2 098 607;

Diniconazole (IV), 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-4,4-dimethyl-2-

- 20 [1,2,4]triazol-1-yl-pent-1-en-3-ol: CAS RN [83657-24-3];
 Fenbuconazole (V),3-(4-Chlor-phenyl)-2-phenyl-2-[1,2,4]triazol1-yl-propionitril: EP-A 251 775;
 Fluquinconazole (VI), 3-(2,4-Dichlor-phenyl)-6-fluor-2-[1,2,4] triazol-1-yl-3H-quinazolin-4-on: Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests
- 25 Dis., 5-3, 411 (1992);
 Flusilazole (VII), 1-{[Bis-(4-fluor-phenyl)-methyl-silanyl]methyl}-1H-[1,2,4]triazol: Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis.,
 1, 413 (1984);

Hexaconazole (VIII), 2-(2,4-Dichlor-phenyl)-1-[1,2,4]triazol-1-

- 30 yl-hexan-2-ol: CAS RN [79983-71-4];
 Prochloraz (IX), Imidazol-1-carbonsäure-propyl-[2-(2,4,6-tri-chlor-phenoxy)-ethyl]-amid: US-A 3 991 071;
 Tetraconazole (X), 1-[2-(2,4-Dichlor-phenyl)-3-(1,1,2,2-tetra-fluor-ethoxy)-propyl]-1H-[1,2,4]triazol: Proc. Br. Crop Prot.
- 35 Conf.-Pests Dis., 1, 49 (1988);
 Triflumizole (XI), (4-Chlor-2-trifluormethyl-phenyl)-(2-propoxy-1-[1,2,4]triazol-1-yl-ethyliden)-amin: JP-A 79/119 462;
 Flutriafol (XII), 1-(4-Fluor-phenyl)-1-(2-fluor-phenyl)-2[1,2,4]triazol-1-yl-ethanol: CAS RN [76674-21-0];
- 40 Myclobutanil (XIII), 2-(4-Chlor-phenyl)-2-[1,2,4]triazol-1-ylmethyl-pentan-nitril: CAS RN [88671-89-0];
 Penconazole (XIV), 1-[2-(2,4-Dichlor-phenyl)-pentyl]-1H[1,2,4]triazol: Pesticide Manual, 12th Ed. (2000), Seite 712;
 Simeconazole (XV), 1-(4-Fluor-phenyl)-2-[1,2,4]triazol-1-yl-1-
- 45 trimethylsilanyl-ethanol: The BCPC Conference Pests and Diseases 2000, S. 557-562;

Ipconazole (XVI), 2-(4-Chlor-benzyl)-5-isopropyl-1-[1,2,4]triazol-1-ylmethyl-cyclopentanol: EP-A 267 778;
Triticonazole (XVII), 5-(4-Chlor-benzyliden)-2,2-dimethyl-1[1,2,4]triazol-1-ylmethyl-cyclopentanol: EP-A 378 953; und

5 Prothioconazole (XVIII), 2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlor-phenyl)-2-hydroxy-propyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]triazol-3-thion:
WO 96/16048.

Aus den EP-A 531 837, EP-A 645 091 und WO 97/06678 sind fungizide 10 Mischungen bekannt, die als eine Wirkstoffkomponente eines der Azole II bis XVIII enthalten.

Praktische Erfahrungen in der Landwirtschaft haben gezeigt, dass der wiederholte und ausschließliche Einsatz eines Einzelwirk
15 stoffs bei der Bekämpfung von Schadpilzen in vielen Fällen zur schnellen Selektion von solchen Pilzstämmen führt, die gegen den betreffenden Wirkstoff eine natürliche oder adaptierte Resistenz entwickelt haben. Eine wirksame Bekämpfung dieser Pilze mit dem betreffenden Wirkstoff ist dann nicht mehr möglich.

Um die Gefahr der Selektion von resistenten Pilzstämmen zu verringern, werden heutzutage zur Bekämpfung von Schadpilzen
üblicherweise Mischungen verschiedener Wirkstoffe eingesetzt.
Durch Kombination von Wirkstoffen mit unterschiedlichen Wirkungsmechanismen kann der Bekämpfungserfolg über längere Zeit gesichert werden.

Im Hinblick auf effektives Resistenzmanagement und eine wirkungsvolle Bekämpfung von Schadpilzen lagen der vorliegenden Erfindung 30 die Aufgabe zugrunde, weitere Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen, insbesondere für bestimmte Indikationen, zur Verfügung zu stellen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe mit Mi-35 schungen gelöst wird, welche als Wirkstoffe das Triazolopyrimidin-Derivat der Formel I und als weitere fungizid wirksame Komponente einen Wirkstoff aus der Gruppe der Azole II bis XVIII enthält.

- 40 Demgemäß wurden die eingangs definierte Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger, und zwar gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II oder bei Anwendung der Verbindung I und einer der Verbindungen II bis XVIII nacheinander Schadpilze besser bekämp-
- 45 fen lassen, als mit den Einzelverbindungen allein.

Die erfindungsgemäßen Mischungen wirken synergistisch und sind daher zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere von echten Mehltaupilzen in Getreide, Gemüse, Obst, Zierpflanzen und Reben besonders geeignet.

5

Als Azolderivat enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen mindestens eine Verbindung der Formel II bis XVIII.

Um die synergistische Wirkung zu entfalten, genügt bereits ein 10 geringer Anteil an Triazolopyrimidin-Derivat der Formel I. Vorzugsweise setzt werden Triazolopyrimidin-Derivat und Azol in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 100:1 bis 1:100, bevorzugt 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10 eingesetzt.

- 15 Die Verbindungen I und II bis XVIII sind wegen des basischen Charakters der in ihnen enthaltenden Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.
- 20 Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.
- Als organische Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlen25 säure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure,
 Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyansäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure,
 Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoff-
- 30 atomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie
- 35 Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc.
- 40 Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der ersten bis achten Nebengruppe, vor allem Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und daneben der zweiten Hauptgruppe, vor allem Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei in Betracht. Die
- **45** Metalle können dabei gegebenenfalls in verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Bromuconazole.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der 5 Formel I mit Difenoconazole.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Diniconazole.

10 Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Fenbuconazole.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Fluquinconazole.

15

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Flusilazole.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der 20 Formel I mit Hexaconazole.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Prochloraz.

25 Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Tetraconazole.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Triflumizole.

30

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Flutriafol.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der 35 Formel I mit Myclobutanil.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Penconazole.

40 Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Simeconazole.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Ipconazole.

45

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Triticonazole.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Prothioconazole.

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die 5 reinen Wirkstoffe I und II bis XVIII ein, denen man weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

10

Die Mischungen aus den Verbindungen I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XVIII bzw. die Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis XVIII gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt, zeichnen sich durch eine hervorragende Wir
15 kung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deuteromyceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirk-

sam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

20

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obst-

25 pflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zucker-rohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Blumeria graminis (echter Mehltau) an 30 Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zukkerrohr, Venturia inaequalis an Äpfeln, Bipolaris- und Drechs-

- 35 lera-Arten an Getreide, Reis und Rasen, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinerea an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, Mycosphaerella-Arten an Bananen, Erdnüssen und Getreide, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln
- **40** und Tomaten, *Pseudoperonospora*-Arten an Kürbisgewächsen und Hopfen, *Plasmopara viticola* an Reben, *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst sowie *Fusarium* und *Verticillium*-Arten.

Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Mischungen zur Bekämpfung 45 von echten Mehltaupilzen in Getreide-, Reben- und Gemüsekulturen sowie in Zierpflanzen einsetzbar.

Daneben sind die erfindungsgemäßen Mischungen auch bevorzugt gegen Schadpilze aus der Klasse der *Oomyceten* wirksam, insbesondere gegen *Phytophthora infestans* in Kartoffeln und Tomaten.

5 Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Mischungen auch zur Bekämpfung von Reispathogenen geeignet.

Aufgrund der speziellen Kultivierungsbedingungen von Reispflanzen bestehen deutlich andere Anforderungen an ein Reisfungizid als an

- 10 Fungizide, die im Getreide- oder Obstbau angewandt werden. Gravierende Unterschiede bestehen in modernen Reisanbausystemen: Neben der in vielen Ländern üblichen Spritzapplikation wird das Fungizid dabei direkt bei, oder kurz nach der Aussaat auf den Boden ausgebracht. Das Fungizid wird über die Wurzeln in die
- 15 Pflanze aufgenommen und im Pflanzensaft in der Pflanze zu den zu schützenden Pflanzenteilen transportiert wird. Eine hohe Systemik ist daher für Reisfungizide essentiell. Im Getreide- oder Obstbau hingegen wird das Fungizid üblicherweise auf die Blätter oder die Früchte appliziert, daher spielt in diesen Kulturen die Systemik 20 der Wirkstoffe eine erheblich geringere Rolle.

Auch sind in Reis andere Pathogene typisch als in Getreide oder Obst. Pyricularia oryzae, Cochliobolus miyabeanus und Corticium sasakii (syn. Rhizoctonia solani) sind die Erreger der bedeutend-25 sten Krankheiten von Reispflanzen. Rhizoctonia solani ist das einzige landwirtschaftlich bedeutende Pathogen innerhalb der Unterklasse Agaricomycetidae. Dieser Pilz befällt die Pflanze nicht wie die meisten anderen Pilze über Sporen, sondern über eine Mycelinfektion.

30

Aus diesem Grund sind Erkenntnisse zur fungiziden Wirkung von Getreide- oder Obstbau nicht auf Reiskulturen übertragbar.

Die Verbindung I und mindestens eine der Verbindungen II bis
35 XVIII können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

- 40 Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 5 bis 2000 g/ha, vorzugsweise 50 bis 1500 g/ha, insbesondere 50 bis 750 g/ha.
- **45** Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindung I bei 1 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 900 g/ha, insbesondere 20 bis 750 g/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II bis XVIII liegen entsprechend bei 1 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 900 g/ha, insbesondere 20 bis 750 g/ha.

5 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut, vorzugsweise 1 bis 200 g/100 kg, insbesondere 5 bis 100 g/100 kg verwendet.

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, er
10 folgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen
I und mindestens eine der Verbindungen II bis XVIII oder deren
Mischungen aus den Verbindungen I und mindestens eine der
Verbindungen II bis XVIII durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der

15 Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindung I und mindestens eine der Verbindungen II bis XVIII können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lö20 sungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform 25 ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

Die Anwendung der Verbindungen I und II bis XVIII, der Mischungen 30 oder der entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und mindestens eine der Verbindungen II bis XVIII bei getrennter 35 Ausbringung, behandelt.

Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

40 Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:

- Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butryolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide

- Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,
 - Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B.
- hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

15

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate,

- 20 Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphtalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-
- 25 phenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkyl-arylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpoly-glykoletherace-
- 30 tal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittle-

- 35 rem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol,
- **40** Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubmittel können durch Mischen oder gemein-45 sames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden. Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalk5 stein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde,
Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat,
Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie
Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussschalenmehl, Cellulose10 pulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% der Wirkstoffe. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, 15 vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

20 A) Wasserlösliche Konzentrate (SL)
10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.

25

B) Dispergierbare Konzentrate (DC)
20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst.
Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

30

- C) Emulgierbare Konzentrate (EC)
 15 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von
 Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %)
 gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.
- D) Emulsionen (EW, EO)
 40 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von
 Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %)
 40 gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine
 (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen
 Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich
 eine Emulsion.
- 45 E) Suspensionen (SC, OD)
 20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von
 Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen

Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.

- 5 F) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG) 50 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.
- G) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)
 75 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von
 Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.
- 20 2. Produkte für die Direktapplikation
- H) Stäube (DP)
 5 Gew.Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein
 25 Stäubmittel.
- Granulate (GR, FG, GG, MG)
 0.5 Gew-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.
- J) ULV- Lösungen (UL)
 10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in einem organischen
 Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein
 Produkt für die Direktapplikation.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von di40 rekt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubmitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermitttel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwi-15 schen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff 20 ohne Zusätze auszubringen.

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der 25 Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel werden üblicherweise zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt.

Anwendungsbeispiele

30

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen läßt sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als Stammlösung 35 formuliert mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) zugesetzt. Die Wirkstoffe oder Mischungen wurden entsprechend der angegebenen Konzentration mit Wasser verdünnt.

40

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad ($\underline{\mathbf{W}}$) wird nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

WO 2004/064519 PCT/EP2003/012767

16

- α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und
- β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-)
 Pflanzen in %
- 5 Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.
- 10 Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds <u>15</u>, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Colby Formel: $E = x + y - x \cdot y/100$

15

- E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
- x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
 - y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

Anwendungsbeispiel 1 - Protektive Wirksamkeit gegen Reisbrand 25 verursacht durch *Pyricularia oryzae*

Blätter von in Töpfen gewachsenen Reiskeimlingen der Sorte "Tai-Nong 67" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden

30 Tag wurden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von Pyricularia oryzae inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in Klimakammern bei 22 - 24°C und 95 - 99 % relativer Luftfeuchtigkeit für 6 Tage aufgestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blättern visuell ermittelt.

Tabelle A - Einzelwirkstoffe

	Bei- spiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzen- tration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
40	1	Kontrolle (unbehandelt)	_	(90% Befall)
	2	I	1	33 11
			0,25	0
	3	V (Fenbuconazole)	1	0
45	4	VII (Flusilazole)	1	11
	5	VIII (Hexaconazole)	1	11

	Bei- spiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzen- tration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
	6	XI (Triflumizole)	1	11
_	7	XVI (Ipconazole)	1	11

Tabelle B - erfindungsgemäße Mischungen

	Bei- spiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
10	8	I + V 4 + 1 ppm 4:1	67	33
	9	I + V 1 + 1 ppm . 1:1	56	11
15	10	I + V 0,25 + 1 ppm 1:4	44	0
	11	I + VII 4 + 1 ppm 4:1	78	41
20	12	I + VII 1 + 1 ppm 1:1	67	21
25	13	I + VII 0,25 + 1 ppm 1:4	56	11
23	14	I + VIII 4 + 1 ppm 4:1	67 .	33
30	15	I + VIII 1 + 1 ppm 1:1	67	11
	16	I + VIII 0,25 + 1 ppm 1:4	56	0
35	17	I + XI 4 + 1 ppm 4:1	67	. 41
	18	I + XI 1 + 1 ppm 1:1	56	21
40	19	I + XI 0,25 + 1 ppm 1:4	44	11
	20	I + XVI 4 + 1 ppm 4:1	83	41

	Bei- spiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
5	21	I + XVI 1 + 1 ppm 1:1	67	21
	22	I + XVI 0,25 + 1 ppm 1:4	56	11

^{*)} berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

10
Anwendungsbeispiel 2 - Wirksamkeit gegen die Braunfleckenkrankheit des Reises verursacht durch Cochliobolus miyabeanus bei pro-

15 Blätter von in Töpfen gewachsenen Reiskeimlingen der Sorte "Tai-Nong 67" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von Cochliobolus miyabeanus inokuliert. Anschließend wurden die

20 Versuchspflanzen in Klimakammern bei 22 - 24°C und 95 - 99 % relativer Luftfeuchtigkeit für 6 Tage aufgestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blättern visuell ermittelt.

Tabelle C - Einzelwirkstoffe

tektiver Behandlung

25	Bei- spiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzen- tration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
	23	Kontrolle (unbehandelt)	-	(80% Befall)
	24	I	4	33
30	25	II (Bromuconazole)	16 4 1	50 25 13
35	26	III (Difenocona- zole)	16 4 1	63 38 13
33	27	IV (Diniconazole)	16 4 1	25 0 0
40	28	IX (Prochloraz)	16 4 1	63 38 0
	29	XII (Flutriafol)	16 4 1	63 25 0
45	30	XIII (Myclobutanil)	16 4 1	50 0 0

	Bei- spiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzen- tration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
5	31	XIV (Penconazole)	16 4 1	63 25 0
	32	XVIII (Prothioconazole)	16 4 1	63 50 13

Tabelle D - erfindungsgemäße Mischungen

10,	Tabette i			
	Bei- spiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
15	33	I + II 4 + 1 ppm 4:1	50	13
	34	I + II 4 + 4 ppm 1:1	75	25
20	35	I + II 4 + 16 ppm 1:4	75	50
	36	I + III 4 + 1 ppm 4:1	63	13
25	37	I + III 4 + 4 ppm 1:1	75	38
	38	I + III 4 + 16 ppm 1:4	94	63
30	39	I + IV 4 + 1 ppm 4:1	50	0
	40	I + IV 4 + 4 ppm 1:1	63	0
35	41	I + IV 4 + 16 ppm 1:4	88	25
	42	I + IX 4 + 1 ppm 4:1	63	0
40	43	I + IX 4 + 4 ppm 1:1	63	38
	44	I + IX 4 + 16 ppm 1:4	88	63
45	45	I + XII 4 + 1 ppm 4:1	50	0 -

	Bei- spiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
5	46	I + XII 4 + 4 ppm 1:1	63	25
	47	I + XII 4 + 16 ppm 1:4	88	63
10	48	I + XIII 4 + 1 ppm 4:1	50	0
	49	I + XIII 4 + 4 ppm 1:1	69	0
15	50	I + XIII 4 + 16 ppm 1:4	75	50
	51	I + XIV 4 + 1 ppm 4:1	50	0
20	52	I + XIV 4 + 4 ppm 1:1	63	25
	53	I + XIV 4 + 16 ppm 1:4	88	63
25	54	I + XVIII 4 + 1 ppm 4:1	63	13
	55	I + XVIII 4 + 4 ppm 1:1	81	50
30	56	I + XVIII 4 + 16 ppm 1:4	94	63

^{*)} berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

35 Anwendungsbeispiel 3 - Wirksamkeit gegen Rebenperonospora verursacht durch Plasmopara viticola

Blätter von Topfreben wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Unterseiten der Blätter mit einer wässrigen Sporangienaufschwemmung von Plasmopara viticola inokuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in eine

feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

Tabelle E - Einzelwirkstoffe

5	Bei- spiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzen- tration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
	57	Kontrolle (unbehandelt)	-	(80% Befall)
10	58	I	4 1	38 0
	59	VI (Fluquinconazole)	4 1	0 0
	60	X (Tetraconazole)	4 1	0 0
15	61	XVII (Triticonazole)	4	0 0

Tabelle F - erfindungsgemäße Mischungen

Bei- spiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
62	4 + 1 ppm 4:1	63	38
63	4 + 4 ppm 1:1	75	38
64	1 + 4 ppm 1:4	63	0 .
65	4 + 1 ppm 4:1	63	38
66	I + X 4 + 4 ppm 1:1	75	38
67	I + X 1 + 4 ppm 1:4	50	0
68	4 + 1 ppm 4:1	69	38
69	4 + 4 ppm 1:1	75	38
70	I + XVII 1 + 4 ppm 1:4	50	0
	62 63 64 65 66 67 68 69 70	Konzentration Mischungsverhältnis I + IV	Konzentration Mischungsverhältnis Mirkungsgrad

^{*)} berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

WO 2004/064519

.22

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, dass der beobachtete Wirkungsgrad der erfindungsgemäßen Mischungen in allen Mischungsverhältnissen deutlich höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnet.

PCT/EP2003/012767

Patentansprüche

1. Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten

A) das Triazolopyrimidin-Derivat der Formel I,

TO CH₃
F
F
F
T

15 und

B) ein Azolderivat oder dessen Salze oder Addukte, ausgewählt aus

20 (1) Bromuconazole der Formel II

Cl NNN II

und

und

(2) Difenoconazole der Formel III

Cl CH₃
Cl NNNN

III

(3) Diniconazole der Formel IV

Cl HO C (CH₃)₃

und

(4) Fenbuconazole der Formel V

und

und

(5) Fluquinconazole der Formel VI

F Cl Cl VI

(6) Flusilazole der Formel VII

und

(7) Hexaconazole der Formel VIII

und

(8) Prochloraz der Formel IX

und

45

15

(9) Tetraconazole der Formel X

х

und

und

(10) Triflumizole der Formel XI

C1 CF 3 N N N XI

(11) Flutriafol der Formel XII

und

25 (12) Myclobutanil der Formel XIII

und

(13) Penconazole der Formel XIV

40 und

(14) Simeconazole der Formel XV

und

(15) Ipconazole der Formel XVI

The second secon

10 und

(16) Triticonazole der Formel XVII

N=\
HO N N

XVII

und

20

(17) Prothioconazole der Formel XVIII

in einer synergistisch wirksamen Menge.

- Fungizide Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 dass das Gewichtsverhältnis des Triazolopyrimidins der Formel I zu dem jeweiligen Triazol der Formeln II bis XVIII 100:1 bis 1:100 beträgt.
- Fungizide Mittel, enthaltend die fungizide Mischungen gemäß
 Ansprüchen 1 oder 2 sowie einen festen oder flüssigen Träger.
- Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogeen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit dem Triazolopyrimidin der Formel I gemäß Anspruch 1 und Azolen der Formel II bis XVIII gemäß Anspruch 1 oder den Mitteln gemäß Anspruch 3 behandelt.
- 45 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und mindestens eine Verbindung der Formel II bis XVIII gemäß Anspruch 1

WO 2004/064519 PCT/EP2003/012767

27

gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.

- 6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die fungizide Mischung oder die Verbindung der Formel I mit mindestens einer Verbindung der Formel II bis XVIII gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 5 bis 2000 g/ha aufwendet.
- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, wobei Schadpilze aus der Klasse der *Oomyceten* bekämpft werden.
 - 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, wobei reispathogene Schadpilze bekämpft werden.
- 15 9. Saatgut enthaltend die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg.
- 10. Verwendung der Verbindungen I und II bis XVIII gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines fungiziden Mittels gemäß Anspruch 3.

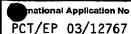
25

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A01N43/90 //(A01N43/90,55:10,47:38,43:653) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A01N Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. Υ EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID CO) 1-10 29 March 2000 (2000-03-29) cited in the application paragraph '0001! - paragraph '0006! paragraph '0010! - paragraph '0011!; claims 1,2,4,5; examples 2,3,8,9,11,34,36,38-40 Υ WO 98/46607 A (AMERICAN CYANAMID CO) 1-10 22 October 1998 (1998-10-22) cited in the application page 2 - page 3, line 15 page 4, line 1 - line 10 page 7, line 8 - line 25 page 17, line 6 - page 18, line 19; example 2 page 26 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance cited to understand the principle or theory underlying the earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 29 April 2004 12/05/2004 Name and mailing address of the ISA Authorized officer Ruropean Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016

Muellners, W

Form PCT/ISA/210 (second shoot) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No PCT/EP 03/12767

		PCT/EP 03/12767
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/06678 A (BASF AG; SCHWALGE BARBARA (DE); MUELLER RUTH (DE); BAYER HERBERT (DE)) 27 February 1997 (1997-02-27) cited in the application page 1 - page 6, line 8	1-10
P, A	WO 03/084330 A (SCHELBERGER KLAUS; BASF AG (DE); LORENZ GISELA (DE); SCHERER MARIA (D) 16 October 2003 (2003-10-16) claim 1	1-10

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members

national Application No
PCT/EP 03/12767

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0988790	Α	29-03-2000	AT	240648 T	15-06-2003
	- ,	20 00 2000	DE	69908052 D1	26-06-2003
			DE	69908052 T2	27-11-2003
			DK	988790 T3	22-09-2003
			ĒΡ	0988790 A1	29-03-2000
			ES	2203021 T3	01-04-2004
			PT	988790 T	31-10-2003
			ςΪ	988790 T1	31-10-2003
					31-10-2003
WO 9846607	Α	22-10-1998	ΑT	202779 T	15-07-2001
			UA	6576898 A	11-11-1998
			DE	69801048 D1	09-08-2001
			DE	69801048 T2	14-03-2002
			DK	975634 T3	24-09-2001
			EP	0975634 A1	02-02-2000
			ES	2160408 T3	01-11-2001
			GR	3036714 T3	31-12-2001
			PT	975634 T	28-12-2001
			WO	9846607 A1	22-10-1998
			ZA	9803055 A	11-10-1999
WO 9706678	A	27-02-1997	AT	184751 T	15-10-1999
			AÜ	6739696 A	12-03-1997
			BR	9609930 A	08-06-1999
			DE	59603180 D1	28-10-1999
			WO	9706678 A1	27-02-1997
			EP	0844818 A1	03-06-1998
			JΡ	11511143 T	28-09-1999
			ÜS	5994382 A	30-11-1999
			ZA	9606956 A	20-03-1998
WO 03084330	Α	16-10-2003	WO	03084330 A1	16-10-2003

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2004)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen PCT/EP 03/12767

		_ FCI/EF	U3/12/0/ _
A. KLASSI IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A01N43/90		
	//(A01N43/90,55:10,47:38,43:653)		
	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
IPK 7	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo AO1N	ole)	
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Geb	iete fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	lame der Datenbank und evtl. verwende	ete Suchbegriffe)
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data	1	
C. ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMIE 29. März 2000 (2000-03-29) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0001! - Absatz '0006! Absatz '0010! - Absatz '0011!; Ar 1,2,4,5; Beispiele 2,3,8,9,11,34,	1-10	
Υ	WO 98/46607 A (AMERICAN CYANAMID CO) 22. Oktober 1998 (1998-10-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 2 - Seite 3, Zeile 15 Seite 4, Zeile 1 - Zeile 10 Seite 7, Zeile 8 - Zeile 25 Seite 17, Zeile 6 - Seite 18, Zeile 19; Beispiel 2 Seite 26		1-10
			
	I lere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentlamilie	**************************************
**T* Spälere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelded oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldeng nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegen ist "X Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung blegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht dem beanspruchte Prioritätsdatum veröffentlichung nite einer verden werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ande Veröffentlichung mit einer oder mehreren ande Veröffentlichung die vor dem internationalen Anmelded oder dem Prioritätsdatum veröffentlich vorden ist und mit der Anmeldung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegen ist "V Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden verden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ande Veröffentlichung die verden seinem Frinzipseit beruhend betrachtet werden verden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ande Veröffentlichung die verden seinem Frinzipseit beruhend betrachtet werden verden verden verden verden werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ande Veröffentlichung die verden seinem Frinzipseit beruhend betrachtet werden verden verd			
2	9. April 2004	12/05/2004	
Name und F	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NI – 2280 HV Bilswijk	Bevollmächtigter Bediensteler	
NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016		Muellners, W	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 2004)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/12767

		,	3/12767			
C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN						
Kategorie°	Bezelchnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	enden Teile	Betr. Anspruch Nr.			
A	WO 97/06678 A (BASF AG ; SCHWALGE BARBARA (DE); MUELLER RUTH (DE); BAYER HERBERT (DE)) 27. Februar 1997 (1997-02-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 1 - Seite 6, Zeile 8					
P,A	Seite 1 - Seite 6, Zeile 8		1-10			

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsatzung von Blatt 2) (Januar 2004)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröffentlichtungen, die zur selben Patentfamilie gehören

etionales Aktenzeichen
PCT/EP 03/12767

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0988790 A	29-03-2000	AT DE DE DK EP ES PT SI	240648 T 69908052 D1 69908052 T2 988790 T3 0988790 A1 2203021 T3 988790 T 988790 T1	15-06-2003 26-06-2003 27-11-2003 22-09-2003 29-03-2000 01-04-2004 31-10-2003 31-10-2003
WO 9846607 A	22-10-1998	AT AU DE DE DK EP ES GR PT WO ZA	202779 T 6576898 A 69801048 D1 69801048 T2 975634 T3 0975634 A1 2160408 T3 3036714 T3 975634 T 9846607 A1 9803055 A	15-07-2001 11-11-1998 09-08-2001 14-03-2002 24-09-2001 02-02-2000 01-11-2001 31-12-2001 28-12-2001 22-10-1998 11-10-1999
WO 9706678 A	27-02-1997	AT AU BR DE WO EP JP US ZA	184751 T 6739696 A 9609930 A 59603180 D1 9706678 A1 0844818 A1 11511143 T 5994382 A 9606956 A	15-10-1999 12-03-1997 08-06-1999 28-10-1999 27-02-1997 03-06-1998 28-09-1999 30-11-1999 20-03-1998
WO 03084330 A	16-10-2003	WO	03084330 A1	16-10-2003

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentiamille) (Januar 2004)